

温度和气氛对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系磷容量的影响

吕 庆, 李福民, 张淑会, 黄建明

(河北理工大学 冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘 要: 采用气-渣-金平衡法测定 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系的磷容量, 用钼坩埚作为反应容器, Ag-0.2%P 合金作为气-渣-金平衡的熔剂, CO-CO₂-Ar 混合气体提供体系的氧分压, 分析了温度和气氛对该渣系磷容量的影响。结果表明, 对于一定成分的炉渣, 当体系 CO、CO₂、Ar 组成一定时, 随着温度由 1 723 K 增加到 1 823 K, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系的磷容量降低; 在 1 773 K, 气氛中氧分压由 3.6×10^{-5} Pa 增大到 7.2×10^{-4} Pa 时, 磷容量随着氧分压的增大而增大。

关键词: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系; 磷容量; 气-渣-金平衡法

中图分类号: TF 01

文献标识码: A

Effect of temperature and gas pressure on phosphorus capacity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ system

LÜ Qing, LI Fu-min, ZHANG Shu-hui, HUANG Jian-ming

(College of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The phosphorus capacity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ slags was measured by equilibrating the slags in a molybdenum crucible with CO-CO₂-Ar gas and Ag-0.2%P alloy. The effects of temperature and gas pressure on phosphorus capacity were analyzed. The results show that for the slag with constant compositions, under the condition of fixed CO, CO₂ and Ar constitution, the phosphorus capacity decreases with increasing temperature from 1 723 K to 1 823 K; the phosphorus capacity rises with the increase of oxygen pressure from 3.6×10^{-5} Pa to 7.2×10^{-4} Pa at 1 773 K.

Key words: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ slag; phosphorus capacity; gas-slag-metal equilibrium method

熔融还原炼铁技术是指含碳铁水在高温熔融状态下与熔化的铁矿石产生反应直接生产热铁水的炼铁新工艺, 由于其具有流程短、投资少、成本低的特点, 因此许多国家均积极开发研究熔融还原炼铁新工艺^[1-2]。其中, COREX 熔融还原炼铁法是目前世界上已实现工业生产的熔融还原炼铁技术^[3-4]。迄今为止, 对于熔融还原反应机理的研究主要集中在铁氧化物还原的热力学和动力学方面, 如 Lee 等^[5]曾经研究了固体碳熔融还原铁矿石的反应机理。Wagner 等^[6]认为碳饱和铁水与含 FeO 熔渣反应放出 CO 是在界面上发生了电化学半电池反应 $(\text{Fe}^{2+}) + 2e = \text{Fe(L)}$, $[\text{C}] + (\text{O}^{2-}) =$

$\text{CO} + 2e$; Pal 等^[7-8]研究了 COREX 熔融气化的稳定态和动态数学模型; 董凌燕^[9]对铁浴法熔融还原熔渣的粘度进行了研究, 并根据熔渣的离子结构及铁浴法熔融还原熔渣的特点建立了熔渣粘度计算模型。目前对熔融还原法反应器中特殊炉渣的热力学性能的研究报道并不多。COREX 熔融还原法的渣系组成为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$, 这既不同于高炉型 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系炉渣, 也不同于炼钢型 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ 系炉渣。而熔融还原炼铁过程中 Fe、Si、S、P 等元素的终还原主要在渣中和渣-金属间完成, 因此, 炉渣的热力学性质对熔融还原生产的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474036)

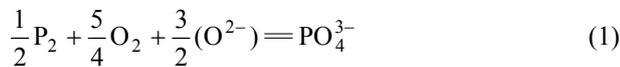
收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-08-22

通讯作者: 吕 庆, 教授, 博士; 电话: 0315-2592017; E-mail: lq@heut.edu.cn

铁水产量和质量起决定性作用。其中,磷容量即是炉渣重要的热力学性质之一,目前炉渣磷容量的测定方法包括气-渣-金法^[10-11]和渣-金法^[12]2种。作者曾采用气-渣-金法测定 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO 渣系的磷容量,并分析炉渣成分和碱度对该渣系磷容量的影响。本文重点研究反应温度和气氛对 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO 渣系磷容量的影响,可为今后开发、研究熔融还原技术提供渣系热力学性质的理论数据。

1 实验的热力学依据

炉渣脱磷的反应可以表示为



根据式(1),磷容量定义为^[13]

$$C_{PO_4^{3-}} = w_{PO_4^{3-}} / (p_{O_2}^{5/4} p_{P_2}^{1/2}) = [K_{PO_4^{3-}} (a_{O^{2-}})^{3/2}] / f_{PO_4^{3-}} \quad (2)$$

式中 p_{O_2} 为体系的氧分压, Pa; p_{P_2} 为体系的磷分压, Pa; $K_{PO_4^{3-}}$ 为式(1)的反应平衡常数; $f_{PO_4^{3-}}$ 为渣中磷酸根的活度系数; $a_{O^{2-}}$ 为渣中氧的活度。

其中, $w_{PO_4^{3-}} = 3.0645w_P$, 因此,式(2)可以写成:

$$C_{PO_4^{3-}} = 3.0645w_P / (p_{O_2}^{5/4} p_{P_2}^{1/2}) \quad (3)$$

根据式(3),实验测定熔渣平衡时的(w_P)气相中的 p_{O_2} 和 p_{P_2} , 即可求得 $C_{PO_4^{3-}}$ 。本研究在一定温度下,用 CO-CO₂-Ar 混合气体与 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO 五元渣系及银合金建立磷的平衡,测定平衡时渣金中的磷含量,并用混合气体中组分间反应的 ΔG^\ominus 计算 p_{O_2} 和 p_{P_2} 。

其中, p_{O_2} 可用下面的方法^[11]求得:



$$K_4 = \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}^{1/2} p_{CO}}$$

$$\Delta G_4^\ominus / (J \cdot mol^{-1}) = -281\,885 + 85.68T$$

体系的磷分压用下面的方法计算^[14]:

$$\frac{1}{2}P_2 = P_{(Ag)} \quad (5)$$

$$\Delta G_5^\ominus = -RT \ln \frac{a_p^{Ag}}{p_{P_2}^{1/2}} = -RT \ln K_5$$

$$\Delta G_5^\ominus / (J \cdot mol^{-1}) = 15\,000 + 3.87T$$

当 Ag 中磷的质量分数低于 0.2% 时,体系遵循亨利定律,结合以上两式,体系中磷的分压可表示为

$$\ln p_{P_2} = \frac{2}{RT} (\Delta G_5^\ominus + RT \ln x_p^{Ag}) \quad (6)$$

式中 x_p^{Ag} 表示 Ag 中磷的摩尔分数。

2 实验

2.1 实验方法及步骤

实验所用渣样成分中 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 均为分析纯化学试剂,配渣前经高温预溶化形成四元均相渣。Fe₂O 由 Fe₂O₃ 经 CO 还原制得^[15]。使用时,称取一定量的四元均相渣和 Fe₂O,混合后形成实验用渣样。实验用 Ag-0.2%P 合金作金属相。Ag-0.2%P 合金是在二硅化钼炉内用纯 Ag(99.99%)和 P₂O₅ 纯化学试剂配制而成^[14]。采用 CO-CO₂-Ar 混合气体提供体系的 p_{O_2} 。所有气体经干燥、净化、脱水后使用,气体流量分别用 3 组毛细管流量计控制。

实验在二硅化钼高温电阻炉中进行。当炉温升至一定温度时,先从刚玉管底部通入 Ar 以排除炉内的空气,然后把盛有 10 g 渣和 5 g Ag-0.2%P 合金的钼坩埚($d\ 28\ mm \times 18\ mm \times 60\ mm$)放入二硅化钼炉内。当炉温恢复到恒温状态时,再从刚玉管底部通入 CO、CO₂ 和 Ar 混合气体(流量分别通过毛细流量计控制),12 h(由预备实验确定)后实验结束。同时迅速取出试样,冷却后制备化学分析样。

2.2 预备实验

预备实验确定气-渣-金反应达到平衡的时间。取一实验渣样,按照既定的实验条件和操作步骤进行实验,分析不同反应时间下 Ag 中磷的质量分数,得到磷容量和反应时间的关系,如图 1 所示。由图 1 可见,渣-金反应进行 10 h 后渣中的磷容量随反应时间的延长不再发生变化,因此选取平衡时间为 12 h。

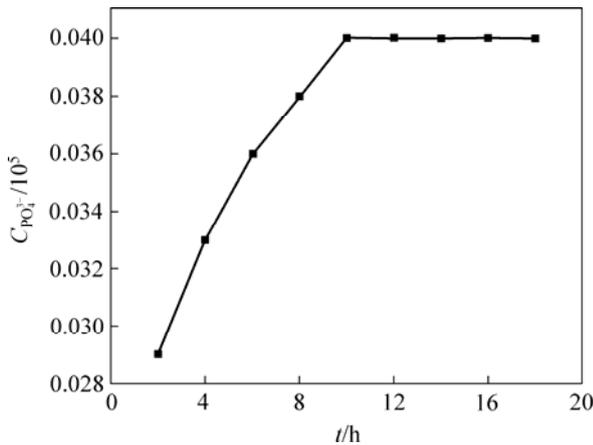


图 1 渣中磷含量和反应时间的关系

Fig.1 Relationship between reaction time and phosphorus capacity in slags

3 结果与分析

表 1 列出了磷容量测定具体的实验方案和实验结果。实验所用渣样中 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的质量分数分别为 39.20%、35.85%、7.75%、9.88%

表 1 磷容量的实验条件和结果

Table 1 Experimental condition and results of phosphorus capacity

| Experiment No. | Gas flow/(L·min ⁻¹) | | | Temperature/K | Gas pressure | | Experimental result | | |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|-----|---------------|---|---|------------------------|-------------------|---|
| | CO | CO ₂ | Ar | | p _{O₂} /10 ⁻⁴ Pa | p _{P₂} /10 ⁻⁵ Pa | w _P in Ag/% | w _P /% | C _{PO₄³⁻} /10 ⁵ |
| C ₁ | 196 | 109 | 195 | 1 723 | 2.2 | 0.40 | 0.012 8 | 0.040 0 | 22.84 |
| C ₂ | 205 | 100 | 195 | 1 735 | 2.2 | 0.38 | 0.012 5 | 0.036 7 | 21.50 |
| C ₃ | 215 | 90 | 195 | 1 748 | 2.2 | 0.44 | 0.013 6 | 0.033 4 | 18.18 |
| C ₄ | 223 | 82 | 195 | 1 760 | 2.2 | 0.91 | 0.020 1 | 0.031 3 | 11.85 |
| C ₅ | 230 | 75 | 195 | 1 773 | 2.2 | 0.90 | 0.019 7 | 0.031 0 | 11.80 |
| C ₆ | 238 | 67 | 195 | 1 785 | 2.2 | 1.18 | 0.022 8 | 0.029 0 | 9.64 |
| C ₇ | 244 | 61 | 195 | 1 798 | 2.2 | 3.19 | 0.037 7 | 0.028 7 | 5.80 |
| C ₈ | 250 | 55 | 195 | 1 810 | 2.2 | 3.91 | 0.042 0 | 0.028 3 | 5.17 |
| C ₉ | 256 | 49 | 195 | 1 823 | 2.2 | 3.83 | 0.046 5 | 0.027 6 | 5.09 |
| C ₁₀ | 230 | 30 | 240 | 1 773 | 0.36 | 3.73 | 0.040 2 | 0.002 8 | 5.10 |
| C ₁₁ | 230 | 45 | 225 | 1 773 | 0.81 | 3.57 | 0.039 3 | 0.014 8 | 9.89 |
| C ₁₂ | 230 | 60 | 210 | 1 773 | 1.4 | 0.92 | 0.020 0 | 0.015 1 | 10.04 |
| C ₁₃ | 230 | 75 | 195 | 1 773 | 2.2 | 0.90 | 0.019 7 | 0.031 0 | 11.80 |
| C ₁₄ | 230 | 90 | 180 | 1 773 | 3.2 | 0.28 | 0.011 1 | 0.027 9 | 11.90 |
| C ₁₅ | 230 | 105 | 165 | 1 773 | 4.4 | 0.29 | 0.011 2 | 0.043 5 | 12.28 |
| C ₁₆ | 230 | 125 | 150 | 1 773 | 6.2 | 0.16 | 0.008 4 | 0.053 8 | 13.30 |
| C ₁₇ | 230 | 135 | 135 | 1 773 | 7.2 | 0.11 | 0.006 8 | 0.056 7 | 14.03 |

和 7.32%。实验制备的 Fe₂O₃ 经重铬酸钾滴定分析 FeO、Fe₂O₃ 和 TFe 含量分别为 56.93%、43.07%和 74.42%，无单质铁存在。

3.1 温度对磷容量的影响

根据表 1 的实验结果，得到定组分渣样温度和磷容量的关系，如图 2 所示。

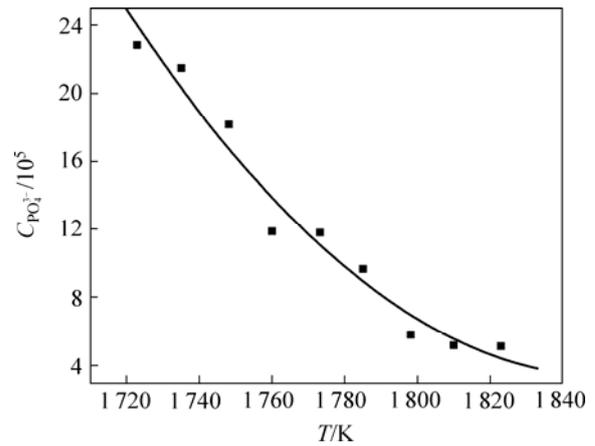


图 2 温度和磷容量的关系

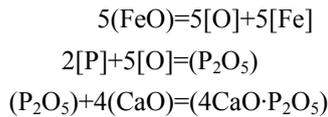
Fig.2 Relationship between phosphorus capacity and temperature

对图2中的数据点进行抛物线拟合, 可得到磷容量和温度的关系式如下:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = 0.001 2T^2 - 4.567 4T + 4 233.449 7 \quad (7)$$

其中 $R^2=0.969 45$ 。

结合图2和式(7)可以看出, 渣成分固定, 当温度在1 723~1 823 K间变化时, 磷容量随着温度的升高而降低。这是因为脱磷反应是界面反应:



$$\lg K = \lg \frac{a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{w_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5 a_{\text{CaO}}^4} = \frac{40 067}{T} - 15.06$$

由反应(8)中 $\lg K-T$ 的关系式, 计算得到不同温度下的 K 值列于表2。

表2 不同温度下的 K 值

Table 2 K values at different temperatures

| T/K | 1 400 | 1 500 | 1 600 |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| K | 7.8×10^8 | 3.5×10^7 | 2.1×10^6 |

由于反应(8)为强放热反应, 其 $\Delta G^\ominus = -384$ kJ/mol。温度升高, K 值显著减小, 因此低温有利于去磷。

3.2 气氛对磷容量的影响

实验得到磷容量与气氛压力的关系如图3所示。

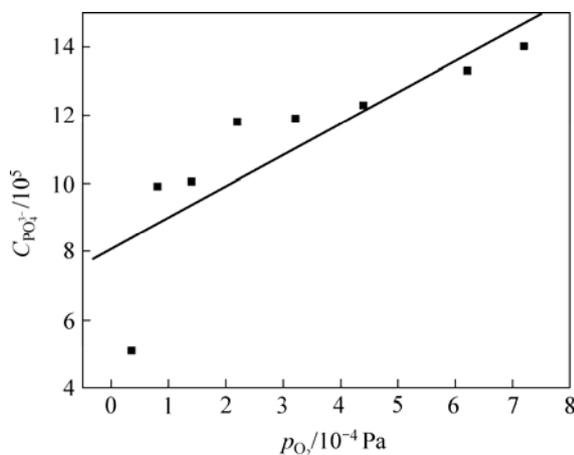
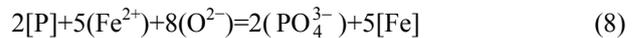


图3 气压和磷容量的关系

Fig.3 Relationship between phosphorus capacity and gas pressure

由图3可知, 在实验条件下, 炉渣成分一定, 在1 773 K下, 当气氛中 p_{O_2} 由 3.6×10^{-5} Pa 升高到 7.2×10^{-4} Pa 时, 磷容量由 5.10×10^5 增加到 14.03×10^5 。这是因为随着气氛中 p_{O_2} 的增加, Fe_tO 活度增加。 Fe_tO 活度的增加, 一方面可以使渣中自由氧离子的浓度增大, 即 $a_{\text{O}^{2-}}$ 增大, 导致磷容量增大; 另一方面, 渣中氧的活度系数增大, 其氧化能力增强, 因而能使金属液中的磷强烈氧化, 并且在 CaO 的作用下, 使生成的 P_2O_5 结合成稳定的磷酸钙, 使渣中的磷含量增加, 从而使磷容量增大。

根据炉渣离子理论, 磷在熔渣中以磷氧复合阴离子 PO_4^{3-} 存在, 而 PO_4^{3-} 是通过 P^{5+} 在熔渣/金属界面上不断吸收 O^{2-} 形成的。脱磷反应的离子式为



$$L_{\text{P}} = \frac{x_{\text{PO}_4^{3-}}}{w_{\text{P}}} = K' \frac{x_{\text{Fe}^{2+}}^{5/2} x_{\text{O}^{2-}}^4 \gamma_{\text{Fe}^{2+}}^{5/2} \gamma_{\text{O}^{2-}}^4 f_{\text{P}}}{\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}} \quad (9)$$

气氛中 p_{O_2} 的升高可以使渣中 Fe_tO 活度增加。根据式(9)可知, Fe_tO 活度增加会使 L_{P} 提高, 渣中磷酸根增多, 从而磷容量变大。 L_{P} 与 Fe_tO 含量的关系如图4所示。由图4可知, 在 Fe_tO 含量小于16%的范围内, L_{P} 随着渣中 Fe_tO 含量的增加而增加。而在本实验条件下, 随着气氛中 p_{O_2} 的增加, 渣中 Fe_tO 活度增加, 按照上述离子理论, 磷容量增加, 这与实验结果相符。

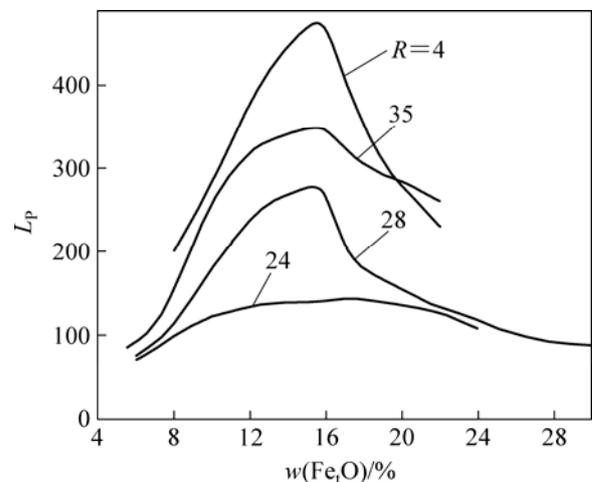


图4 L_{P} 与 Fe_tO 含量的关系

Fig.4 Relationships between content of Fe_tO and L_{P}

4 结论

1) 在炉渣成分和体系气氛一定的条件下, 温度由 1 723 K 增加到 1 823 K, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Fe₂O₃ 渣系的磷容量随着温度的升高而降低, 低温有利于去磷。

2) 在炉渣成分一定的条件下, 在 1 773 K, 当体系气氛中氧分压由 3.6×10^{-5} Pa 增大到 7.2×10^{-4} Pa 时, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Fe₂O₃ 五元渣系的磷容量随着氧分压的增大而增大。

REFERENCES

- [1] 王定武. 熔融还原炼铁技术的新发展[J]. 中国冶金, 2003, 66(5): 34-37.
WANG Ding-wu. New development of smelting reduction ironmaking technology[J]. China Metallurgy, 2003, 66(5): 34-37
- [2] Lu W K. The search for an economical and environmentally friendly ironmaking process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32B(5): 757-762
- [3] 徐国群. COREX 技术的最新进展与发展前景[J]. 炼铁, 2004, 23(2): 9-55.
XU Guo-qun. The new development and foreground of COREX technology[J]. Ironmaking, 2004, 23(2): 9-55.
- [4] 范彦军. COREX 熔融还原炼铁技术的探讨[J]. 冶金丛刊, 2006(4): 42-44.
FANYan-jun. Discussion on COREX smelting reduction process in iron-making[J]. Metallurgical Collections, 2006(4): 42-44.
- [5] Lee J C, Min D J, Kim S S. Reaction mechanism on the smelting reduction of iron ore by solid carbon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28B(6): 1019-1028.
- [6] Wagner C, Elliott J F, John W. Physical chemistry of steel-making[M]. New York: Academic Press, 1958: 76-79.
- [7] Pal S, Lahir A K. Mathematical model of COREX melter gasifier: Part I . Steady-state model[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34B(1): 103-114.
- [8] Pal S, Lahir A K. Mathematical model of COREX melter gasifier: Part II . Dynamic model[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34B(1): 115-119.
- [9] 董凌燕. 铁浴法熔融还原熔渣的粘度计算模型[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(7): 15-19.
DONG Ling-yan. Viscosity calculation model of ore-iron bath smelting reduction slag[J]. Journal of Chongqing University, 2002, 25(7): 15-19.
- [10] Sobandi A, Katayama H G, Momono T. Activity of phosphorus oxide in CaO-MnO-SiO₂-P₂O₅(-MgO,Fe₂O₃) slags[J]. ISIJ International, 1998, 38(8): 781-788.
- [11] 陈四红, 杨建, 薛向欣, 陈韧, 崔志英. CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CrO_x 炉渣中铬氧化物间的氧化还原平衡[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 255-258.
CHEN Si-hong, YANG Jian, XUE Xiang-xin, CHEN Ren, CUI Zhi-ying. Redox equilibrium between chromium oxides in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CrO_x molten slags[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 255-258
- [12] 王世俊. 磷在含氧化钡渣系与锰铁熔体间的平衡[J]. 钢铁研究学报, 2000, 12(5): 18-21.
WANG Shi-jun. Equilibrium distribution of phosphorus between slags bearing BaO and ferromanganese melts[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2000, 12(5): 18-21.
- [13] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 207-208.
HUANG Xi-gu. Principle of steel and iron metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 207-208
- [14] Tabuchi S, Sano N. Thermodynamics of phosphate and phosphide in CaO-CaF₂ melts[J]. Metallurgical Transaction B, 1984, 15B(6): 350-356.
- [15] SEO J D, KIM S H. The sulphide capacity of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO(-FeO) smelting reduction slags[J]. Steel Research, 1999, 70(6): 203-214.

(编辑 彭超群)